

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертной комиссии, созданной на базе диссертационного совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 24.1.195.02 при ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) о диссертационной работе Бржезинского Антона Станиславовича «Изучение элементного состава и свойств наночастиц городской пыли Москвы и пеплов действующих вулканов Камчатки», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, 1.4.2 – Аналитическая химия

Экспертная комиссия в составе:

- Доктора тех. наук, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией геохимии углерода ГЕОХИ РАН — Севастьянова Вячеслава Сергеевича (председатель комиссии);
- Доктора геогр. наук, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН — Линника Виталия Григорьевича (член комиссии).
- Доктора хим. наук, главного научного сотрудника лаборатории термодинамики и математического моделирования природных процессов ГЕОХИ РАН — Дорофеевой Веры Алексеевны (член комиссии).
- Доктора геол.-мин. наук, ведущего научного сотрудника лаборатории геохимии магматических и метаморфических пород ГЕОХИ РАН — Криволицкой Надежды Александровны (член комиссии).
- Доктора хим. наук, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией концентрирования ГЕОХИ РАН — Марютиной Татьяны Анатольевны (член комиссии).

рассмотрела диссертацию Бржезинского Антона Станиславовича «Изучение элементного состава и свойств наночастиц городской пыли Москвы и пеплов действующих вулканов Камчатки», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых, 1.4.2 – Аналитическая химия.

Актуальность работы. Наночастицы (НЧ) городской пыли способны концентрировать широкий круг потенциально токсичных элементов (ПТЭ) (As, Cd, Hg, Pb, Ni, Cr, Cu, Zn, Sb и др.), содержание которых в НЧ может существенно

превышать их содержание в микрочастицах. Это создаёт серьёзные экологические риски, особенно в промышленных и транспортно-нагруженных городах, где источники загрязнения многочисленны и трудноидентифицируемы. Несмотря на высокую актуальность темы, комплексных исследований, охватывающих большие массивы данных о составе НЧ городской пыли и источниках поступления ПТЭ, в настоящее время нет.

Вулканический пепел является природным источником НЧ, что делает его «удобной» моделью для исследования процессов эруптивной деятельности. Фракции НЧ пепла характеризуются высокой сорбционной активностью и способностью накапливать различные микроэлементы, что позволяет рассматривать их как геохимические индикаторы эруптивных процессов. Для выделения достаточной для дальнейшего количественного анализа фракции НЧ в последнее время активно используют метод проточного фракционирования в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК). При помощи данного метода с использованием деионизованной воды в качестве элюента были успешно выделены и исследованы весовые количества НЧ городской пыли. Однако при работе с рядом образцов вулканического пепла количество получаемых НЧ оказалось недостаточным для определения широкого круга микроэлементов.

Таким образом, развитие методологии исследования состава, свойств и механизмов формирования НЧ городской пыли и вулканического пепла представляет собой актуальную междисциплинарную задачу, а совершенствование подходов к изучению элементного состава НЧ пепла открывает новые возможности для решения фундаментальных проблем геохимии, связанных с распределением микроэлементов между фракциями частиц различного размера и моделированием механизмов формирования наночастиц в ходе вулканических извержений.

Объектами исследования являются фракции НЧ, выделенные из образцов городской пыли Москвы (78 проб, собранных в районах с различной транспортной и промышленной нагрузкой), а также фракции НЧ, выделенные из девяти действующих вулканов Камчатки: Ключевской, Безымянный, Шивелуч, Кизимен, Толбачик (Большое Толбачинское Трещинное Извержение, Южный прорыв и Трещинное Толбачинское извержение), Крымский, Жупановский и Корякский.

Результаты исследований. В диссертационной работе А.С. Бржезинского проведено исследование фракций НЧ, выделенных из 78 образцов осевшей пыли Москвы. Установлены повышенные концентрации потенциально токсичных элементов (Cu, Hg, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb, Bi и др.). Согласно рассчитанным индексам геоаккумуляции (I_{geo}), уровень загрязнения варьируется от умеренного (Mo, Bi, Sn) до сильного (Zn, Cd, Sb, Pb); для Cu он изменяется от умеренного до сильного, а для Hg зафиксировано экстремальное загрязнение. Показано, что

степень загрязнения НЧ слабо зависит от типа городской территории (парковые зоны, жилые кварталы, транспортные магистрали), что отражает их достаточно равномерное распределение по городу.

Для выявления источников поступления элементов в наночастицы городской пыли первоначально был применён метод главных компонент. Полученные факторы классифицировались по величине главных компонент (факторных нагрузок): значения выше 0,7 указывали на сильную связь, а значения от 0,5 до 0,7 свидетельствовали об умеренной связи. Далее для интерпретации результатов использовали индекс геоаккумуляции (I_{geo}), коэффициент обогащения (КО) и коэффициент концентрирования (КК), а также литературные данные о характерных источниках элементов. Для количественной оценки вклада источников в формирование состава НЧ городской пыли применялась множественная линейная регрессия, где в качестве факторов использовались значения трёх главных компонент, рассчитанные для каждого образца. Концентрации элементов рассматривались как зависимые переменные, а коэффициенты при факторах отражали относительный вклад соответствующих источников. Такой подход позволил перейти от качественной интерпретации компонент к количественной оценке их вклада. В результате было показано, что основным источником является эрозия почвы (около 45 %), далее следуют невыбросные транспортные эмиссии (35 %) и износ металлических автокомпонентов и конструкций (3 %); около 17 % вклада осталось неидентифицированным.

Разработана и апробирована новая методика выделения НЧ из вулканического пепла с использованием проточного фракционирования во вращающейся спиральной колонке (ВСК). Показано, что применение 2 мМ раствора пиродифосфата натрия в качестве элюента в ВСК после предварительной обработки образца растворами NaCl и $Na_4P_2O_7$ позволяет увеличить массу выделяемых НЧ в 10 раз по сравнению с использованием деионизованной воды, что обеспечило возможность определения элементов, содержание которых ранее находилось ниже пределов обнаружения.

Определен элементный состав фракций НЧ, выделенных из пеплов девяти действующих вулканов Камчатки — Ключевской, Безымянный, Шивелуч, Кизимен, Толбачик (Большое Толбачинское Трещинное извержение, Южный прорыв и Трещинное Толбачинское извержение), Карымский, Жупановский и Корякский. Полученные результаты сопоставлены с данными о составе исходных пеплов, лав и вулканических газов. Показано, что для исследуемых образцов состав пепла близок к составу лав, но не демонстрирует чёткой взаимосвязи с элементным составом конденсатов вулканических газов. Фракции НЧ вулканического пепла характеризуются повышенным содержанием ряда элементов (Ni, Cu, As, Te,

Ag, Hg, Tl, Pb, Bi), коэффициенты концентрирования которых достигают 207, причём максимальные значения отмечены для Cu, Hg, Ag, Bi и Pb. Для вулканов основного состава (Толбачик, Ключевской) в НЧ выявлены в 3-4 раза более высокие концентрации Cu, чем в пеплах вулканов кислого состава.

На основании полученных данных сделано предположение, что образование НЧ вулканического пепла в процессе извержения может протекать по двум механизмам: конденсация из газовой фазы в виде отдельных наночастиц элементов (наночастиц, для которых тот или иной элемент является макрокомпонентом) и механическое дробление изверженного материала.

Работа имеет научную новизну и практическую значимость. В работе А.С. Бржезинского впервые выполнено комплексное исследование фракций НЧ городской пыли Москвы с использованием современных методов пробоподготовки и анализа. Получены новые данные о распределении и концентрациях ПТЭ в НЧ городской пыли, показано, что уровень загрязнения варьирует от умеренного до экстремального и не зависит от характера городской территории. Впервые проведена идентификация источников поступления микроэлементов в НЧ пыли методами многомерной статистики, что позволило разделить природные и антропогенные факторы формирования их состава.

Разработана и апробирована новая методика выделения НЧ из вулканического пепла на основе проточного фракционирования во вращающейся спиральной колонке с использованием пирофосфата натрия, которая позволила увеличить выход НЧ в 10 раз и расширить возможности их дальнейшего анализа. Впервые полученные данные об особенностях состава фракций НЧ пеплов девяти действующих вулканов Камчатки их обогащённости микроэлементами.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенные подходы к выделению и анализу НЧ могут быть использованы в экологической геохимии для оценки уровня загрязнения урбанизированных территорий, а также в вулканологии и геохимии для уточнения моделей формирования продуктов извержений.

Комиссия считает, что по содержанию и направленности исследований диссертация Бржезинского Антона Станиславовича «Изучение элементного состава и свойств наночастиц городской пыли Москвы и пеплов действующих вулканов Камчатки», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует профилю диссертационного совета Д 24.1.195.02 при ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и паспортам специальностей:

1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

- направление 13: изучение химического состава природного вещества и процессов распределения, концентрирования и фракционирования химических элементов. В рамках данного направления изучен элементный состав фракций НЧ вулканического пепла девяти вулканов Камчатки, выполнено его сопоставление с данными о составе лав, пепла и вулканических газов, рассчитаны коэффициенты концентрирования и охарактеризованы особенности распределения потенциально токсичных элементов;
- направление 22: экологическая геохимия и геохимический мониторинг окружающей среды. В рамках данного направления проведена оценка степени загрязнения городской пыли, пространственного распределения потенциально токсичных элементов и установлены источники поступления микроэлементов в НЧ.

1.4.2 – Аналитическая химия

- направление 8: методы маскирования, разделения и концентрирования. В рамках данного направления предложена новая методика выделения фракций НЧ из вулканического пепла, позволившая существенно увеличить выход НЧ и обеспечить возможность определения элементов, ранее находившихся ниже предела обнаружения;
- направление 12: анализ объектов окружающей среды. В рамках данного направления впервые получены данные об элементном составе фракций НЧ пеплов девяти действующих вулканов Камчатки, отнесённых к различным типам магматизма.

Требования к публикации основных научных результатов, предусмотренные пп.11–13, а также требованиями п.10 и 14. Положения о присуждении ученых степеней выполнены полностью. Текст диссертации, представленный на сайте в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ГЕОХИ РАН.

По своей актуальности, уровню поставленных и решенных задач, объему и качеству экспериментальных данных, новизне и значимости полученных данных, работа Бржезинского А.С. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в текущей редакции (вместе с «Положением о присуждении учёных степеней»), и является законченной квалификационной работой, в которой внесен большой вклад в развитие методологии изучения элементного состава и свойств наночастиц городской пыли и вулканического пепла. Работа имеет фундаментальное значение для геохимии: впервые получены данные об особенностях состава фракций НЧ пеплов девяти действующих вулканов Камчатки и о распределении микроэлементов между частицами

различного размера. На основе полученных данных сделано предположение об образовании НЧ вулканического пепла в процессе извержения. В области аналитической химии разработана и апробирована новая методика выделения НЧ из вулканического пепла, которая позволила увеличить выход НЧ в 10 раз и расширить возможности их дальнейшего анализа. Работа имеет также прикладное значение для экологической оценки состояния окружающей среды.

Комиссия рекомендует Совету:

1. Принять к защите диссертацию Бржезинского Антона Станиславовича «Изучение элементного состава и свойств наночастиц городской пыли Москвы и пеплов действующих вулканов Камчатки», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.6.4 – Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых и 1.4.2 – Аналитическая химия;
2. В соответствии с Положением о порядке присуждения учёных степеней (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020) и Положением о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук (Приказ Министерства образования и науки № 1093 от 10 ноября 2017 года) комиссия рекомендует дополнительно ввести в состав диссертационного совета Д 24.1.195.02 по специальностям 1.4.2 – Аналитическая химия (химические науки) следующих членов:
 - Колотова Владимира Пантелеймоновича**, д.х.н. по специальностям 02.00.14 «Радиохимия» и 02.00.02 «Аналитическая химия», член-корреспондента РАН, профессора, главного научного сотрудника, зав. лабораторией ядерно-геохимических методов анализа ГЕОХИ РАН, члена Экспертного совета ВАК РФ по химическим наукам, председатель Научного совета РАН по аналитической химии (НСАХ), члена диссертационного совета 24.1.195.01 по аналитической химии в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
 - Марютину Татьяну Анатольевну**, д.х.н. по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия», главного научного сотрудника, зав. лабораторией концентрирования ГЕОХИ РАН, национального представителя России в Отделении аналитической химии ИЮПАК, члена диссертационного совета 24.1.195.01 по аналитической химии в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) (специальность в совете 1.4.2–аналитическая химия, химические науки);
 - Шкинёва Валерия Михайловича**, д.х.н. по специальностям 02.00.02 «Аналитическая химия» и 02.00.04 «Физическая химия», доцента, ведущего

